

XP-002183955

- AN - 1993-374638 [47]
- A - [001] 017 034 035 036 038 04& 143 144 150 155 163 166 175 195 207 209  
239 250 28& 344 348 350 435 476 512 541 544 551 56& 560 566 575 583  
589 679 724
- [002] 017 034 035 036 038 04& 143 144 155 163 166 171 175 195 231 239  
250 27& 344 348 350 359 435 476 512 541 544 551 56& 560 566 575 583  
589 679 724
- AP - JP19920081026 19920402
- CPY - SHOP
- DC - A23 A25 G03
- FS - CPI
- IC - C08G18/42 ; C08G63/02 ; C08G63/685 ; C08G63/91
- KS - 0002 0004 0005 0230 1288 1291 1296 1462 1758 1760 2022 2108 2115 2120  
2122 2123 2148 2149 2150 2164 2171 2177 2198 2207 2513 2545 2556 2585  
2606 2621 2628 3144 3145 3148 3178
- MC - A05-G02 A09-A A10-D A12-A05F G03-B02E4
- PA - (SHOP) SHOWA HIGH POLYMER CO LTD
- PN - JP5279446 A 19931026 DW199347 C08G18/42 004pp
- PR - JP19920081026 19920402
- XA - C1993-166302
- XIC - C08G-018/42 ; C08G-063/02 ; C08G-063/685 ; C08G-063/91
- AB - J05279446 Prod'n. of urethane bond-contg. cocondensed polyesters (PE)  
comprises esterifying and glycol-extracting a mixt. of 95-5 wt.% of  
(1) polycaprolactone (PCL) and 5-95 wt.% of (2) polyethylene  
terephthalate (PET) and reacting (A) cocondensed PE having a number  
average mol. wt. (Mn) of at least 5000 obtd. above with (B) polyhydric  
isocyanates in amts. of 0.1-5 pts. (wt.) per 100 pts. of (A) at least  
m.pt. of (A). *pretty good*
- (1) and (2) are esterified pref. in the presence of organic cpds. of  
Sn, Zn, e.g. Zn acetate in amts. of 0.05-0.5 pt. per 100 pts. of mixt.  
of (1) and (2) at 170-270 deg.C. Glycol-extraction is performed in the  
presence of Ti organic cpds. as catalysts at 180-230 deg.C under below  
5 torr.
- USE/ADVANTAGE - The PE are useful as adhesives and for the mfr. of  
film and mouldings. They are produced without gelation. The PE have  
biodegradability.
- In an example, 300g of PCL (Mn 40,000-60,000 as catalogue value,  
30,000 as determined value), 300g of PET (Mn 11,000, Mw 26,000) and  
1.2g of dibutyl tin oxide were stirred at 250 deg.C in a stream of N2  
for 5 hrs. and cooled to below 220 deg.C. 0.06g of Ti  
oxyacetylacetonate was added to the reaction mixt. The mixt. was  
glycol-extracted under reduced pressure of finally 0.6 Torr for 3 hrs.  
A cocondensed PE having Mn of 15,400 and Mw of 49,300 was obtd. 7.5g  
of hexamethylene diisocyanate were added to the PE at 200 deg.C. Then,  
PE showed a rapid increase of viscosity, but it did gelate. The PE  
contg. a small amt. of urethane bond obtd. had a Mn of 40,900, a Mw of  
162,000. The film formed from the PE had rubbery elasticity. (Dwg.0/0)
- IW - URETHANE BOND CONTAIN CO CONDENSATION POLYESTER PRODUCE ESTERIFICATION  
GLYCOL EXTRACT POLYCAPROLACTONE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE REACT POLY  
HYDRIC ISOCYANATE
- IKW - URETHANE BOND CONTAIN CO CONDENSATION POLYESTER PRODUCE ESTERIFICATION

**GLYCOL EXTRACT POLYCAPROLACTONE POLYETHYLENE TEREPHTHALATE REACT POLY  
HYDRIC ISOCYANATE**

**NC - 001**

**OPD - 1992-04-02**

**ORD - 1993-10-26**

**PAW - (SHOP ) SHOWA HIGH POLYMER CO LTD**

**TI - Urethane bond-contg. co:condensed polyester prodn. - by esterifying  
and glycol-extracting polycaprolactone and polyethylene terephthalate  
then reacting with poly:hydric isocyanate**

(d)

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-279446

(43)公開日 平成5年(1993)10月26日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/42	NDW	8620-4 J		
63/02	N P S	7211-4 J		
63/685	NMB	7211-4 J		
	NNN	7211-4 J		
63/91	N L L	7211-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21)出願番号 特願平4-81026

(22)出願日 平成4年(1992)4月2日

(71)出願人 000187068

昭和高分子株式会社

東京都千代田区神田錦町3丁目20番地

(72)発明者 滝山 栄一郎

神奈川県鎌倉市西鎌倉4-12-4

(72)発明者 波田野 善孝

新潟県東蒲原郡鹿瀬町8715

(74)代理人 弁理士 矢口 平

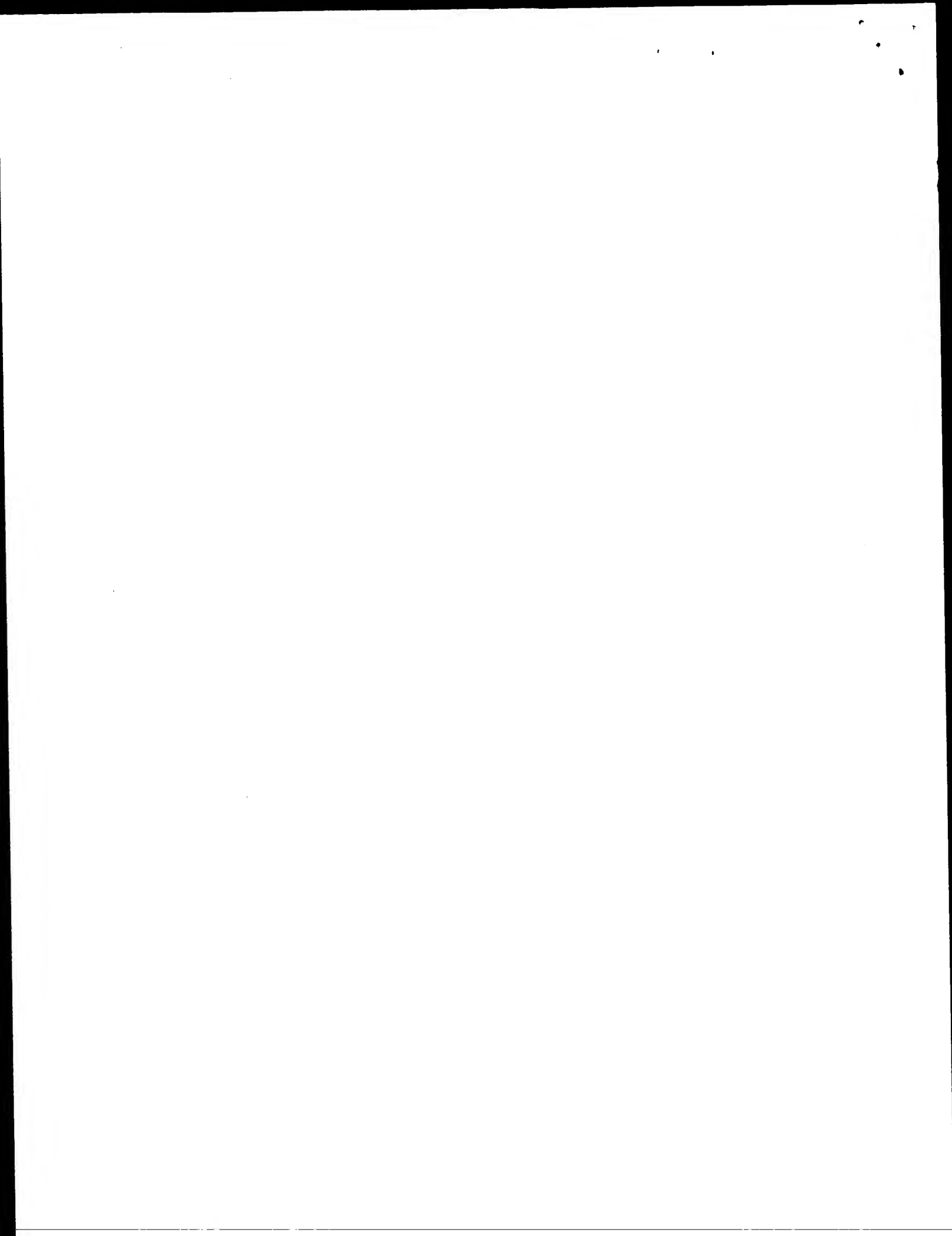
(54)【発明の名称】 ウレタン結合を含む共縮合ポリエステル製造方法

(57)【要約】

【構成】 [I] (1) ポリカプロラクトン95～5重量%と(2) ポリエチレンテレフタレート5～95重量%とからなる混合物をエステル化、脱グリコール反応させて数平均分子量5,000以上の共縮合ポリエステルとし、この共縮合ポリエステル100重量部に対して、

[II] 該共縮合ポリエステルの融点以上の熔融状態で、多価イソシアナート0.1～5重量部を反応させる。

【効果】 分子量を増大させ、接着剤として有用であり、特に弾性を有する成形品、フィルムなどに成形することができる、生分解可能な少量のウレタン結合を含む共縮合ポリエステルのゲル化を生じることなく製造することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 【I】 (1) ポリカプロラクトン95～5重量%と(2) ポリエチレンテレフタレート5～95重量%とからなる混合物をエステル化、脱グリコール反応させて数平均分子量5,000以上の共縮合ポリエステルとし、この共縮合ポリエステル100重量部に対して、

【II】 該共縮合ポリエステルの融点以上の熔融状態で、多価イソシアナート0.1～5重量部を反応させることを特徴とする、ウレタン結合を含む共縮合ポリエステルの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、主として接着剤、或は生分解可能なプラスチックとして、特に弾性を有する成形品、またはフィルムなどの各分野に利用可能な少量のウレタン結合を含む共縮合ポリエステルの製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 テレフタル酸（ジメチルエステルを含む、以下同じ）を一成分とし、所望の飽和多塩基酸（またはその酸無水物）を併用して、多価アルコールと共にエステル化、脱グリコール反応させることにより、数平均分子量（以下、単に分子量と略称する）10,000以上のポリエステルを製造し、これが接着剤、ゴム、塗料などの各種用途に用いられていることは周知である。また、このポリエステルは、テレフタル酸の含有率と変性ジカルボン酸の種類によっては生分解性となるとも言われている。

【0003】 一方、ポリカプロラクトンは生分解性ではあるが、融点が60℃と低く、また剛性に乏しいため、分子量5万～10万位の高分子領域であっても、成形品、フィルムなどに用いるには、必ずしも十分な物性を示しているとはいえない。

【0004】 本発明者らは、軟化点、接着性、ポリエステル物性などを目的に応じてコントロールするために、テレフタル酸並びに脂肪族ジカルボン酸とグリコールとを反応させて得られる各種ポリエステルについて検討を重ねたが、カプロラクトンを開環させてテレフタル酸と\*

\*のエステルを製造する容易な方法が見出せず、結局ポリカプロラクトンとポリエチレンテレフタレートとを所望の比率で熔融混合し、均一透明となるまでエステル交換を行い、更に必要な分子量となるまで脱グリコール反応を行うことで目的を達することができることを見出した。

【0005】 しかし、このようにして得られた共縮合ポリエステルは、接着剤のベースポリマーとしては頗る有用なものであったが、成形品などに利用するには十分な物性を示さないことが判明した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、分子量を増大させ、特に弾性を有する成形品、フィルムなどに成形することができる、生分解可能な少量のウレタン結合を含む共縮合ポリエステルのゲル化を生じることなく製造する方法を提供することを目的とする。

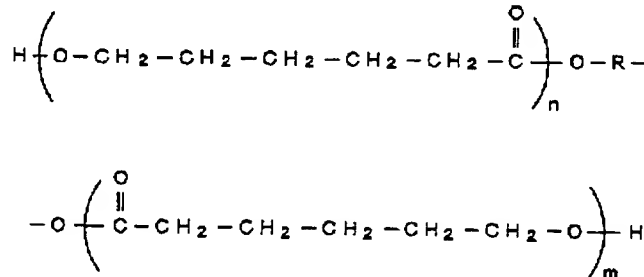
## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、これら共縮合ポリエステルの、特に弾性を有する成形品、フィルムなどに成形可能にすべく種々検討した結果、分子量5,000以上の共縮合ポリエステル100重量部に対して、多価イソシアナート0.1～5重量部を、上記共縮合ポリエステルの融点以上の熔融状態で添加、反応させて得られるウレタン結合を含む共縮合ポリエステルが、分子量を増大させ、弾性を有する成形品の各種用途に十分な物性を付与することができて上記目的を達成し得ることを知り、本発明を完成することができた。

【0008】 すなわち、本発明は、【I】 (1) ポリカプロラクトン95～5重量%と(2) ポリエチレンテレフタレート5～95重量%とからなる混合物をエステル化、脱グリコール反応させて数平均分子量5,000以上の共縮合ポリエステルとし、この共縮合ポリエステル100重量部に対して、【II】 該共縮合ポリエステルの融点以上の熔融状態で、多価イソシアナート0.1～5重量部を反応させることを特徴とする、ウレタン結合を含む共縮合ポリエステルの製造方法に関する。

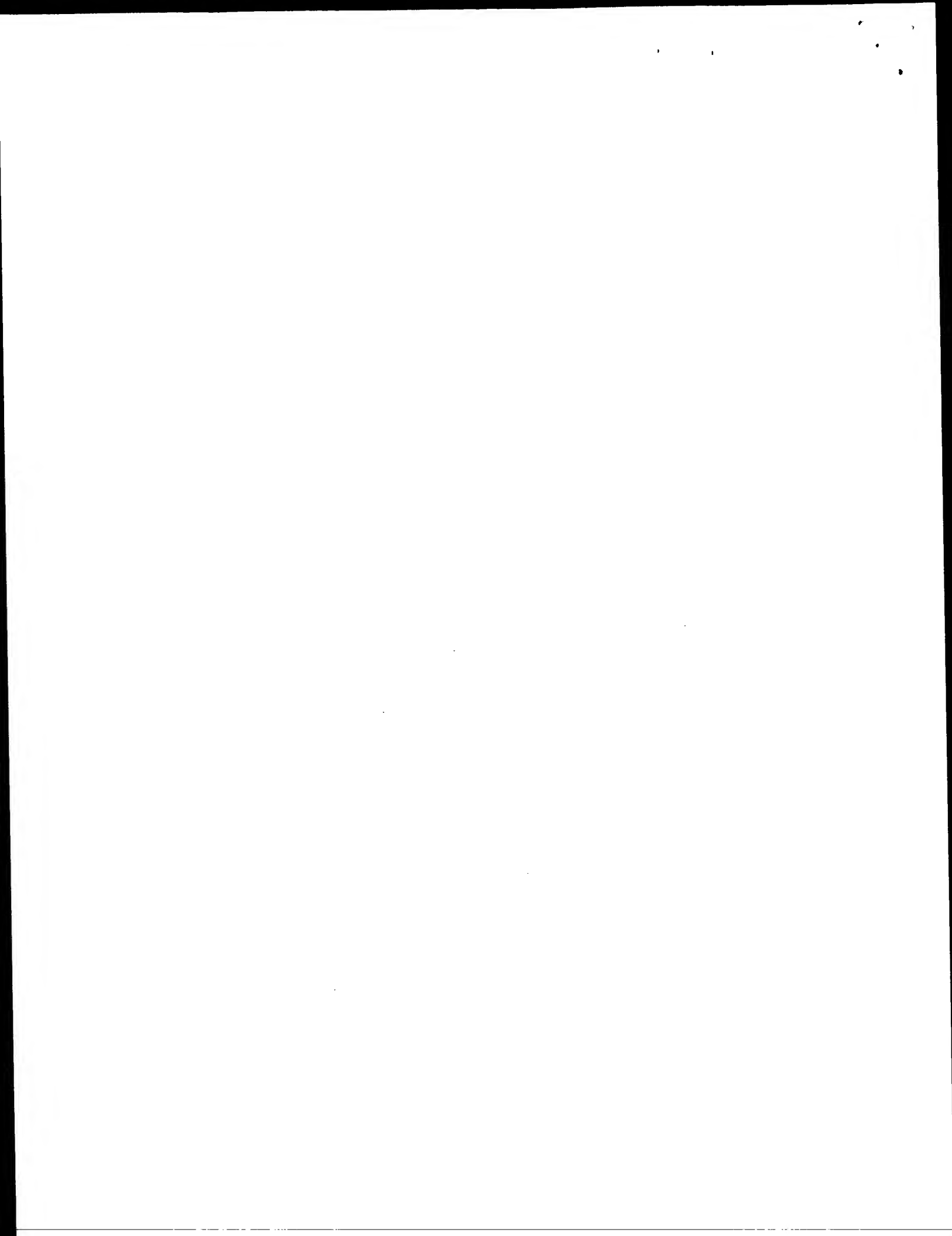
【0009】 本発明に用いられるポリカプロラクトンは、一般式

## 【化1】



（式中、Rはグリコール残基）で示され、開始剤であるグリコールの種類とカプロラクトンとの比率により多様な種類が得られる。代表的には、ダイセル化学工業(株) 50

社から“ブラクセル”なる商品名で市販されている、ブラクセルH-1、ブラクセルH-4、ブラクセルL-2 20-A Lなど一連の製品があり、本発明に好適に利用



される。ポリカプロラク톤の分子量は500以上10万以下であるが、本発明の目的に応じて使い分けられる。

【0010】ポリカプロラク톤と併用するポリエチレンテレフタレートは、特に分子量を限定する必要はなく、成形品、フィルムなどに使用されている高分子量(約15,000~25,000位)のものがそのまま用いられる。

【0011】ポリカプロラク톤とポリエチレンテレフタレートの混合割合は、ポリカプロラク톤が95~510重量%、望ましくは80~20重量%、ポリエチレンテレフタレートが5~95重量%、望ましくは20~80重量%である。生分解性とするためには、ポリカプロラク톤の使用割合が50重量%以上であることが有利である。ポリカプロラク톤とポリエチレンテレフタレートとの混合割合が上記範囲外では、本発明の効果が得られない。

【0012】ポリカプロラク톤とポリエチレンテレフタレートの両成分を熔融混合してエステル交換反応を行い、均一透明な共縮合ポリエステルを得るためには、20錫、亜鉛などの有機化合物、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキシド、酢酸亜鉛などを、ポリカプロラク톤とポリエチレンテレフタレートの混合物100重量部に対して0.05~0.5重量部併用することが望ましい。反応は不活性気流中、170~270℃で行われる。

【0013】脱グリコール反応は、温度180~230℃、圧力5Torr以下、望ましくは1Torr以下で行うことができる。脱グリコール反応には、チタンの有機化合物、例えばテトラアルコキシチタン化合物、チタンオキ30シアセチルアセトネートなどを脱グリコール触媒として添加してもよい。脱グリコール触媒の使用量は、生成共縮合ポリエステル100重量部に対して0.001~0.1重量部が好ましい。

【0014】かくして得られる共縮合ポリエステルの分子量は、5,000以上であることが必要である。分子量が5,000未満では、多価イソシアナートの添加量が多くなり、その結果ゲル化の危険性が急増する。

【0015】共縮合ポリエステルと反応させるための多価イソシアナートには、特に制限を加える必要はなく、40ジイソシアナート、ジイソシアナートの3量体、或は多価アルコールとジイソシアナートとの付加体、などがいずれも利用可能であるが、共縮合ポリエステルの物性上からはジイソシアナートの利用が実用的である。それらジイソシアナートの例としては、例えば2,4-トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートと2,6-トリレンジイソシアナートの混合体、ジフェニルメタンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、1,5-ナフチレンジイソシアナート、水素化キシリレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナ50

ート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどがあげられる。これらのジイソシアナートの中でも、イソホロンジイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナートなどの環状脂肪族系または脂肪族系が反応後の共縮合ポリエステルの着色が少なく好適である。

【0016】多価イソシアナートの添加量は、共縮合ポリエステル100重量部当り0.1~5重量部であるが、望ましくは0.5~3重量部である。多価イソシアナートの添加量が0.1重量部未満では、添加の効果が乏しく、5重量部より多い添加では物性的にむしろ逆効果となるばかりか、ゲル化の危険性が著しく増大する。

【0017】多価イソシアナートの添加は、共縮合ポリエステルの融点以上の熔融状態で、溶剤を含まない状態で行われる。共縮合ポリエステルと多価イソシアナートとを反応させるに際して使用される装置は、高粘度攪拌が可能であれば特にその種類を問わない。

【0018】本発明による少量のウレタン結合を含む共縮合ポリエステルは、その実用化に当って、補強材、ファイバー、着色剤、滑剤、飽和或は不飽和のオリゴマーまたはポリマーなどを併用できることは勿論である。

【0019】

【実施例】次に本発明の理解を助けるために、以下に実施例を示す。

【0020】なお、分子量測定は、GPCに依った。条件は次の通り。

使用機種

Shodex GPC SYSTEM-11 (昭和電工社製)

溶離液

5mM  $\text{CF}_3\text{COONa}$  / HFIP (ヘキサフロロイソプロパノール)

カラム

サンプルカラム

HFIP-800P

HFIP-80M×2本

リファレンスカラム

HFIP-800R×2本

カラム温度

40℃

流量

1.0ml/min

検出器

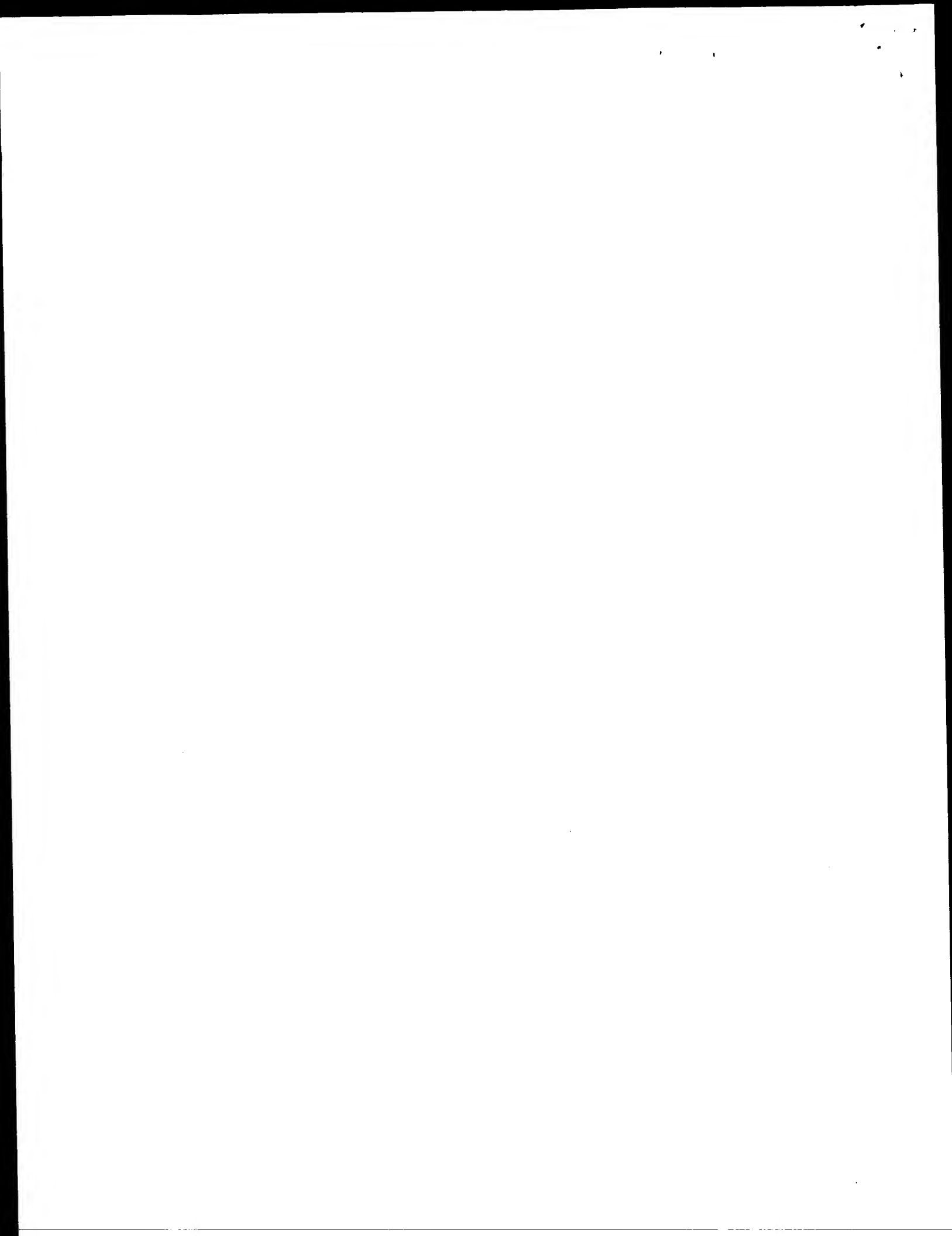
Shodex RI

スタンダード

PMMA (Shodex STANDARD M-75)

【0021】実施例1

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1lのセパラブルフラスコに、ポリカプロラク톤として、ダイセル化学工業(株)社製の商品名“ブラクセル





H-4" (カタログ分子量4万~6万、実測値約3万)を300g、ポリエチレンテレフタレート (ジメチルテレフタレートとエチレングリコールよりチタン系触媒で合成、数平均分子量11,000、重量平均分子量26,000) を300g、ジブチル錫オキシド1.2gを仕込み、250℃、窒素気流中で5時間攪拌した。内容物は約3時間位から均一透明となった。温度を220℃以下に下げ、チタンオキシアセチルアセトネート0.06gを加え最終的には0.6Torrの減圧下、3時間脱グリコール反応を行った。数平均分子量15,400、重量平均分子量49,300の共縮合ポリエステル(a)が得られた。

【0022】ポリエステル(a)に、200℃でヘキサメチレンジイソシアナート7.5gを加えた。粘度は急速に増大したが、ゲル化はしなかった。得られた少量のウレタン結合を含む共縮合ポリエステル(A)は、数平均分子量が40,900、重量平均分子量が162,000、赤褐色のゴム状であった。このウレタン結合を含むポリエステルから成形したフィルムはゴム様弾性があり、黒ボク土に6ヶ月埋没でボロボロになった。

#### 【0023】実施例2

攪拌機、分溜コンデンサー、温度計、ガス導入管を付した1lのセパラブルフラスコに、ポリカプロラクトンと\*

\*として、ダイセル化学工業(株)社製のプラクセルL-220-AL(数平均分子量約2,000)を150g、ポリエチレンテレフタレート(実施例1と同様)を350g、ジブチル錫ジオキシド1.5gを加え、窒素気流中、250℃で5時間加熱、攪拌した後、最終的には0.6Torrの減圧下、3時間脱グリコール反応を行った。数平均分子量9,200、重量平均分子量24,000の共縮合ポリエステル(b)が得られた。

【0024】更に温度を200℃で、ジフェニルメタンジイソシアナート6gを加えた。粘度は急速に増大したがゲル化はしなかった。得られたウレタン結合を含む共縮合ポリエステル(B)は、数平均分子量が16,000、重量平均分子量が50,000で、黄褐色で弾性があり、頗る強靱であった。また、この共縮合ポリエステル(B)は、エステル系、ケトン系の一般溶剤に溶け、接着ベースとして利用可能であった。

#### 【0025】

【発明の効果】本発明の方法によれば、分子量を増大させ、接着剤として有用であり、特に弾性を有する成形品、フィルムなどに成形することができる、生分解可能な少量のウレタン結合を含む共縮合ポリエステルのゲル化を生じることなく製造することができる。

